

Title: AQUEOUS COATING COMPOSITION

International class (IPC 8): C09D5/00 C09D5/02 (Advanced/Invention);
C09D5/00 C09D5/02 (Core/Invention)

International class (IPC 1-7): C09D5/00 C09D5/02

Family:	Publication number	Publication date	Application number	Application date
	JP54054148 A2	19790428	JP19770120766	19771007

Priority: JP19770120766 19771007

Assignee(s): NAKAMURA MORIZOU

Inventor(s): NAKAMURA MORIZOU

⑫公開特許公報(A)

昭54—54148

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)4月28日
 C 09 D 5/02 // 24(3) C 01 7167—4 J
 C 09 D 5/00 1 0 3 24(3) C 42 7167—4 J 発明の数 1
 24(3) C 9 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭水性塗料組成物

金沢市保古町51—3

⑮特 願 昭52—120766

⑯出 願 人 中村盛三

⑰出 願 昭52(1977)10月7日

金沢市保古町51—3

⑱発 明 者 中村盛三

⑲代 理 人 弁理士 後藤道生

明 細 書

1. 発明の名称

水性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

エマルジョンポリマー5～40部、ワックス0～50部、成膜助剤0～10部、レベリング助剤0～1部、多価金属化合物を多価金属の重量換算で0～4部、可塑剤0～10部、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を含み、溶媒中でラジカル重合により得られる重量平均分子量1,000～10,000、酸価50～300mgKOH/gを有する共重合体よりなるアルカリ可溶性樹脂1～25部及び塗料全体の固形分が6～50%となる如き水を含み、全体を100部となすことを特徴とする水性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は床の保護或いは美観保持等のために用いられる塗料、艶出し剤、ワックス等を用いられるアルカリ可溶性樹脂を含む水性塗

料組成物に関するものである。

アルカリ可溶性樹脂の役割は特許出願公告昭45-22225及び公開特許公報昭51-

36236等で詳細に述べられている如く、艶出し剤に良好なレベリング性と容易な剥離性等を与えることである。現在このアルカリ可溶性樹脂としてロジン変性マレイン酸樹脂、ステレン-無水マレイン酸樹脂、メタアクリル酸エステル樹脂等が用いられている。これ等の樹脂はレベリング性とアルカリ可溶性を付与させるために実質的には酸価が75～300mgKOH/gの重合体で、かつ重量平均分子量が2000以下のものが多く使用されている。従来、分子量が大きい場合例えば3,000を越える場合にはレベリング性に於て劣ると考えるのが一般的であつた。

本発明は重量平均分子量(以降分子量は特別な場合以外は重量平均分子量をいう)が1,000～10,000好ましくは、3,000～6,000で、酸価が50～300mgKOH/gを有するメタア

クリル酸エステル或いはアクリル酸エステル或いはこれ等エステル類と他のモノエチレン性不飽和モノマーと α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を含み、かつ溶液中でラジカル重合により得られる共重合体をアルカリ可溶性樹脂として床の塗料、艶出し剤、ワックス等に用いられる水性塗料組成物をいう。

メタアクリル酸エステル重合体を本発明の目的に使用することは公開特許公報昭51-36236により公知であるが、この公開特許公報中では分子重量分布を700~2,000の範囲にする必要性からアニオン重合を用いているので分子中に連鎖調整用のアルコキシド残基が付加し、しかもアルカリ可溶性を付与するためにできたオリゴマーを加水分解する手法を用いているので、加水分解された分子中のカルボキシル基又はその塩は末端さらに末端より2番目の順に存在している。一方、本発明の重合体は α , β -モノエチレン性カルボン酸をラジカル重合することにより得られるので、

であり、僅かであるがポリマーエマルジョンの成膜助剤及び可塑剤としての効果も有している。一方分子重量分布を狭く抑えることはアニオン重合の場合に比べ困難であるが、分子重量分布で10,000を超える分子を含んでいても本質的にはレベリング性を低下させることはない。しかしながら分子重量が10,000を超える分子を多く含むと塗料として配合したときに粘度上昇が生じ、結果的にレベリング性低下をきたすので平均分子重量が10,000以下に抑える必要がある。一方平均分子重量を1000以下に抑えるには通常の方法では過量の連鎖転移剤、溶剤、反応開始剤を要するのでこれ等の悪影響が発生し実際に塗料に配合することが困難となる。そこで平均分子重量を1,000~10,000の間に抑える方法としては連鎖転移剤を用いても良いが多量に用いると臭気の点でこの用途には不向きになる場合がある。このような場合には使用する溶剤の種類及び濃度、反応開始剤の種類及び濃度、反応温度、モノ

カルボキシル基はできた分子鎖のいずれの部分にも無作為に付加されるのである。

従つて本発明の重合体と特許公開公報昭51-36236のものとは製法及び生成した重合体に於て本質的な相異があり、かつ性能面でも従来知られているアルカリ可溶性樹脂に比べて遙かに優れている事実を発見し本発明を完成した。

すなわち溶媒中でラジカル重合により得られる本発明のアルカリ可溶性樹脂は、分子量が比較的大きい3,000~6,000でもレベリング性能が優れ、しかも酸価が大きくても耐水性耐洗剤性が良好ですぐれた剥離性を有している。その他の利点としては本発明の製法が溶媒中でラジカル重合であるために、従来知られているラジカル重合用の全てのモノマーを選択することができるので重合体の特性を比較的自由に変えることが可能となり、製造上のコストも比較的安く抑えることができ、低いpH(例えば7.5~8.0)でも水に可溶

マーの種類比率或いは添加方法等を適当に調整することによつて分子重量を10,000以下に抑えることができる。

使用可能なモノマーとしては次のものが挙げられる。

- (1) メタアクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルキルエステルの炭素数1~12のアルキル基を有するもの例えばメチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等その他スチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタアクリレート、アクリロニトリル、アクリル酸アミド類又はメタアクリル酸アミド類も用いられる。好ましい例としてはメチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、スチレン、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートの1種又は2種以上を

使用するがよい。

(2) α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸、例えばメタアクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられるが、アクリル酸及びメタアクリル酸が好ましい。前述の(1)及び(2)の群からそれぞれ選ばれたモノマーを酸価が実測値で50~200mgKOH/gの重合体を与え、ガラス転移点T_gが400°K~200°Kを与えるよう適当にモノマーの組成を調整する。

重合溶媒は水との相溶性を有する従来知られているものは使用可能であるが、アルコール類、セロソルブ類、カルピトール類及び水等が適当である。特に好ましい例としてはブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられ、これ等は重合反応中に分子量を低く抑えるのに寄与し、かつ塗料又は艶出し剤として処方する際エマル

特開昭54-54148(3)

ジヨンポリマーの成膜助剤としても共用できる。溶媒量は、モノマーと任意の割合でも使用できるが、好ましい比率は溶媒/モノマー比で10/90~70/30である。

重合開始剤としてはパーオキサイド類、ジアゾ化合物類、パーサルフェート類等が用いられ、必要に応じてレドック系触媒も用いられる。例としては、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジアゾチオール(2-ナフチル)エーテル、アゾビスイソブチロニトリル、アンモニウムパーサルフェート等が挙げられる。使用量は0.05~5.0%(モノマー比率)が好ましいが、分子量を低く抑えるために使用する溶媒にもよるが比較的多量の開始剤を1~5%(モノマー比率)を用いるとよい。連鎖転移剤としてメルカプト類例えばドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等が挙げられるが、多量に用いることは避けた方がよい。

重合方法としてはモノマーを混合し必要に

よつては開始剤及び連鎖転移剤をモノマーに溶かして開始剤の分解温度よりやや高い温度に保つた溶媒へ連続的に滴下し、発生ラジカル濃度を高めかつモノマー濃度を低く抑えて重合を進行させる。重合時間は完全に重合を進行させるために1~18時間にわたつて重合させる。冷却後アルカリ液例えばアンモニア水、或いはアミン類、アミノアルコール類、その他アルカリ水溶液等を加えpH7.0~10.0に調整して水希釈型にする。

かくして得られたアルカリ可溶性樹脂を下記組成物と混合することにより床塗料或いは艶出し剤として用いることができる。

名 称	使用量	使用目的
エマレンジヨンプリマー	5~40	成膜の主成分を形成、床の保護及び光沢を与える。
アルカリ可溶性樹脂	1~25	レ
ワシクス	0~50	配等の歩行に耐えるるを成膜に与える。
成膜助剤	0~10	エマレンジヨンプリマーに差成膜を形成させる。
レベリグン助剤	0~1	アルカリ可溶性樹脂とは別にレベリグン性を付与する。
多価金属化合物	0~4	ポリマーマーの中間層を形成させる。基を架橋させる。
可 量 剤	0~10	成膜に柔軟性を与え成膜のひび割れを防止する。
水	固形分を6~50%にするに必要な量	

エマルジョンポリマーは主として特許出願
公告昭47-14019、昭47-15597、
昭44-23429及び昭44-23430に記載
されているものの全てが使用可能である。
この中で特に有効なものはメチルメタクリ
レート、スチレン、ブチルアクリレートの1
種或いは2種以上から選ばれたモノマーとメ
タアクリル酸或いはアクリル酸を1種又は2
種を酸モノマーが5~20%(モノマー比率)
含む割合で混合し、活性剤としてアルキル硫
酸ナトリウム塩の活性剤等を用い、リフラス
クス法或いはレドックス法で水中で乳化重合
させた物が好ましい。

ワックスは天然或いは合成ワックスをいう。
例えばモンタンワックス、ステアリンワックス、
パラフィンワックス、カルナバワックス、
シエラック、マイクロクリスタンワックス、
ポリエチレンワックス等が挙げられる。この
ようなワックスをワックスの溶解温度まで加熱し、
ノニルフエニルエーテル型或いは高級

脂肪酸とアミン又はアミノアルコールの塩等
を界面活性剤として水中で乳化分散して用い
られる。ポリエチレンワックスが特に好まし
い。

成膜助剤は高沸点溶剤が用いられる。多価
アルコール類、セロソルブ類、アミノアルコ
ール類、カルビトール類が用いられるが、好
ましい例としてはエチレングリコール、ジエ
チレングリコールモノエチルエーテル、ジエ
チレングリコールモノメチルエーテル及び2
-ピロリドン等が挙げられる。

レベリング助剤として特に効果的なものは
米国特許2937098に記載されているフツ素
系の界面活性剤及びトリブトオキシエチルフ
オスフエートが挙げられる。

多価金属錯塩は亜鉛、ジルコニウム、マグ
ネシウム、カルシウム、銅、ニッケル、鉄等
の酸化物を無機或いは有機酸、アミノ酸等に
溶解させて水溶液とし、アミン、アンモニア
等でpH7.0~11.0に調整することによりアミ

ン又はアンモニア錯体が得られ、ポリマー及
び樹脂を安定に存在させることができる。好
ましい例としては亜鉛又はジルコニウムを炭
酸アンモニウム又は酢酸の水溶液に溶解させ、
アンモニア水又はジメチルアミノエタノール
等でpHを8.0~10.0に調整することによ
り得られる。

可塑剤としてはフタル酸エステル類あるい
はリン酸エステル類、カプロラクタム、ピロ
リドン類が用いられるが、好ましい例として
はトリブトオキシエチルフォスフエートであ
り、皮膜硬度が2~8 KHM(TUKON硬度表示)
になる量を加えると良い。

水はエマルジョンポリマー、アルカリ可溶
性樹脂、ワックス、多価金属化合物の調整に
用いられる分が供給されるが、固形分調整及
び粘度調整の目的でさらに加えた方が良い。
塗布時の好ましい固形分は10~30%であ
り塗布時の好ましい粘度は10センチポイズ
以下である。

以下本発明の実施例を示すが特に記載のな
い限り重量部で示す。

実施例1.

組 成

ジエチレングリコールモノエチルエーテル	400
α , α' -アゾビスイソブチロニトリル	16
メチルメタアクリレート	140
n-ブチルアクリレート	500
メタアクリル酸	160
水及びアンモニア水	2035

1ℓの三ツロフラスコに冷却コンデンサー、
温度計、滴下ロート、窒素ガス封入口を装備
し、ジエチレングリコールモノエチルエー
テルを加え窒素ガスを封入しオイルバスで120
℃まで加温した。メチルメタアクリレート及
びn-ブチルアクリレート及びメタアクリ
ル酸及び α , α' -アゾビスイソブチロニトリル
の混合物を滴下ロートから3時間にわたつて
120~130℃に保ちながら徐々に添加した。添加
終了後120~125℃3時間加温し重合反応を

充分に進行させた。冷却後水及びアンモニア水でpH8.0不揮発分を15%に調整した。

次に固有粘度測定法から平均分子量3,500のものが得られた。一方ゲルパミューションクロマトグラフィーの測定では分子量が8,000以下で3,000~5,000の間に多く分布した分子量分布のものが得られた。酸価は実測値として樹脂固形分換算で125KOHmg/gが得られた。

実施例2.

実施例1のモノマー組成をスチレン140部、n-ブチルメタクリレート500部、メタアクリル酸160部として1時間にわたって滴下しながら重合を進行させ、その他は実施例1に準じた方法とした。固有粘度測定により平均分子量として7,000が得られた。ゲルパミューションクロマトグラフィー測定で分子量が15,000以下で6,000近辺に多くの分子量分布が見られた。酸価は128KOHmg/gであつた。

実施例3.

剝離性：ASTM D1792-66 剝離度合の良好を評価

レベリング性：黒色のアスベストビニールタイルにガーゼで塗布し常温で乾燥し、この操作を2回繰返し3回目はガーゼで塗布し絵の具筆でI字マークを付け乾燥直前及び乾燥直後のマークの消え具合を肉眼で観察し供試サンプルをマークの良く消えた順に評価した。

耐洗剤性：Resin Review Vol. XIII, 表3ページ19(ロームアンドハース社出版)に示された方法で総合評価した。

供試サンプルは下記のアルカリ可溶性樹脂を用いた。

スミライトレジン 19788	住友ベークライト 社	ロジン変性マレイン酸 系樹脂(市販品)
SMA 2625	ア-コケミカル社	スチレンマレイン酸 系樹脂(市販品)
ブライマル 527	ロームアンドハース 社	メタアクリル酸エス テル系オリゴマー (市販品)
例1	実施例1の方法で得られたアルカリ可溶性樹脂	

実施例1で得られたアルカリ可溶性樹脂及び市販のアルカリ可溶性樹脂を下記の処方で配合し性能評価を行なった。

ブライマルB-924 (15%固形分)※	78	エマルジョンポリマー (亜鉛を約0.6%含有)
アルカリ可溶性樹脂 (15%固形分)	10	—
ポリエチレンワックス AC-540 (30%固形分)※	3	ワックス
ポリエチレンワックス B-392 (30%固形分)※	3	ワックス
ジエチレングリコール モノメチルエーテル	4	成膜助剤
トリブトキシエチル フォスファート	1.5	可塑剤
フロラドFC-128 (1%固形分)※	0.5	レベリング助剤

※印は商品名である

上記配合物を米国OSMA及び下記に記載された方法で評価した。

光沢：OSMA D1455-64 60°鏡面反射率表示

例2 実施例2の方法で得られたアルカリ可溶性樹脂

以上の方法及び用いたサンプルについての評価を下記の表1に表示した。

表1 諸性能

	外観*	pH*	光沢	剝離性	レベリング 性	耐洗 剤性
例1	白色	8.2	81%	優	1	優
例2	白色	8.2	80	優	2	優
スミライト レジン19788	淡褐色	9.2	81	優	2	良
SMA 2625	白色	9.0	65	良	5	優~良
ブライマル 527	白色	8.1	78	良	4	良

* 配合後の塗料サンプルの外観及びpHを示す。

実施例4.

実施例3に示された配合例で、ジエチレングリコールモノメチルエーテルをジエチレングリコールモノエチルエーテル、2にかえ、その他は実施例3と同一に配合して成膜性を調べ表2に示した。(尚例1及び例2の場合

溶媒として供給されるジエチレングリコールモノエチルエーテルを配合計算に加えて全部で2部とした。)

成膜性の評価方法：黒色のアスベストビニールタイルに上述の塗料をガーゼにて1.2g/cm²で塗布し、25℃、65%湿度の条件下で乾燥させ、この操作を3回繰り返し光沢は外観を観察し下記の評点で成膜性を評価した。

優……60%以上(60°鏡面反射率)

良……50~60%

可……40%以下

否……塗膜が細かく割れ成膜しない。

表 2 成 膜 性

例 1	優
例 2	良
スミライトレジン19788	否
BMA 2625	否
プライマル 527	良